

PAT-NO: JP363201093A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63201093 A

TITLE: APPARATUS FOR PRODUCING CRYSTAL OF  
COMPOUND

PUBN-DATE: August 19, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
NAKAGAWA, MASAHIRO  
TADA, KOJI  
TATSUMI, MASAMI

INT-CL (IPC): C30B027/02, C30B015/02

US-CL-CURRENT: 117/214, 117/953 , 117/954

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent intrusion of a material of a vessel into a crystal of a compound as impurity when a crystal of a compound consisting of volatile components is synthesized by a direct reaction by coating a vessel for contg. a solid starting material of the volatile component with a specified material.

CONSTITUTION: An opening part at the bottom of a vertical cylindrical vessel 1 is inserted into a crucible 6 contg. molten In 7 as a nonvolatile component, and a porous plate 2 is fitted to the top of the vessel 1, and solid P 8 as a volatile component is mounted thereon. The external surface of the cylindrical vessel 1 of the molten In 7 is covered with molten B<SB>2</SB>O<SB>3</SB> 9 as

liq. sealing material. The surface of the vertical cylindrical vessel 1 and the porous plate 2 are coated with coating film of a heat resistant, air tight, and inactive material such as PBN, BN, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. P 8 is heated with a heater 5 and evaporated to intrude into the molten In 7 through the porous plate 2 and an opening at the bottom of the cylindrical vessel 1; thus, a reaction is caused and InP is synthesized. Thus, a crystal of InP having extremely high purity is obtd. because there is no fear for causing intrusion of quartz, etc., constructing the vessel 1 and the porous plate 2 into the molten In 7 by this constitution.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

## ⑱ 公開特許公報 (A)

昭63-201093

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 30 B 27/02  
// C 30 B 15/02

識別記号  
厅内整理番号  
8518-4G  
8518-4G

④公開 昭和63年(1988)8月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑤発明の名称 化合物結晶の製造装置

⑥特願 昭62-31481

⑦出願 昭62(1987)2月16日

⑧発明者 中川 正広	大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
⑨発明者 多田 紘二	大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
⑩発明者 龍見 雅美	大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
⑪出願人 住友電気工業株式会社	大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
⑫代理人 弁理士 内田 明	外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

化合物結晶の製造装置

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 不揮発性成分の融液及び液体封止剤を収容するるつぼと、該融液中に開放下端部を浸漬し上端部を閉じた縦型円筒容器と、該容器内上方に揮発性成分の固体物を保持する保持体と、該容器の上方周囲に配設したヒータとを有し、該容器及び保持体の表面を気密性で不活性な被膜でコーティングし、該容器内の揮発性成分を揮発させて該容器の下端部よりるつぼ内の不揮発性成分の融液中に供給して両者を直接合成するようにしたことを特徴とする化合物結晶の製造装置。
- (2) 挥発性成分のガスを透過する多孔板を縦型円筒容器内に設置し、多孔板上に揮発性成分の固体物を保持するようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の装置。
- (3) 縦型円筒容器内に、半径方向に隙間を設け

て円柱、若しくは上端を閉じた円筒の保持体を配設し、該保持体の上に揮発性成分の固体物を載せて上記隙間を通過て揮発性成分のガスをるつぼ内の不揮発性成分の融液中に供給するようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の装置。

- (4) 円柱若しくは円筒の保持体を多孔性部材を介して縦型円筒容器内壁に固定することを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の装置。
- (5) 縦型円筒容器の下端に多数の切欠きを設けて揮発性成分ガスを微細な気泡として供給するようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項～第4項中のいずれか1項に記載の装置。
- (6) 縦型円筒容器及び揮発性成分固体物保持体の表面をPBN, BN, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 又はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の被膜でコーティングしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項～第5項中のいずれか1項に記載の装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は揮発性成分を含む化合物結晶を直接合成する製造装置に関するもので、特に、GaAs, InP, GaInAsなどのⅢ-V族化合物結晶の製造に適したものである。

## 〔従来の技術〕

液体封止剤で封止された融液内で元素単体から直接合成する方法には、全ての元素単体を予じめ封止剤中に入れて合成する方法と揮発性元素のガスを封止剤中の不揮発性元素融液中に徐々に供給して合成する方法の2つがある。

前者の方法は反応熱によりたちまち1238.4℃以上となり、融液中の揮発性元素ガスが液体封止剤を通り抜けて外部に逃散する。高圧の不活性ガスにより、液体封止剤に圧力を加えても、逃散を十分に防ぐことができず、原料融液の液組成を一定に保つことが難しい。

後者の方法は、揮発性元素のガスを徐々に供給することができるので、融液の温度が反応熱によつて急激に上昇することもなく、比較的低

るつぼ内の原料融液中に吹き込まれることになり、結晶を汚染するとの欠点があつた。

このような欠点を解消するために、アンプル等の内表面をPBN等の気密性、不活性の被膜でコーティングすることも考えられるが、第5図のような複雑な形状の容器内表面に被膜をコーティングすることは困難であり、また、アンプルに代る構供給容器も従来適当なものがなかつた。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上記の欠点を解決し、シリコン等の不純物が原料融液中に混入することを防ぎ高純度化合物結晶を直接合成することのできる製造装置を提供しようとするものである。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、不揮発性成分の融液及び液体封止剤を収容するるつぼと、該融液中に開放下端部を没漬し上端部を閉じた縦型円筒容器と、該容器内上方に揮発性成分の固体物を保持する保持体と、該容器の上方周囲に配設したヒータとを

温、低圧で合成することができる。

J. Electric Material 12 No. 3 (1983) 575-578には後者の方法によりInPを直接合成した後、InP単結晶を引上げる装置を記載している。第5図がその装置の概念図である。従来の単結晶の引上装置に揮発性成分ガス供給装置を付設したものである。チャンバー16の中央にるつぼ6を置き、るつぼ6の中には不揮発性成分であるインジウム7とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>9を入れ、ヒータ15で加熱して溶融する。一方、アンプル中の焼8をヒータ19で加熱して焼の蒸気をるつぼ6のインジウム融液7の中に吹き込んでInPを直接合成する。そして、その後InPを溶融し、InP単結晶14を引上げるものである。

ところで、焼の供給源となるアンプルはその使用条件から耐熱性及び気密性が要求され、また、その形状の複雑さ故に、加工の容易な石英で作られてきた。

しかし、石英製のアンプルを使用するときは、シリコンが不純物としてガス中に混入し、

有し、該容器及び保持体の表面を気密性で不活性な被膜でコーティングし、該容器内の揮発性成分を揮発させて該容器の下端部よりるつぼ内の不揮発性成分の融液中に供給して両者を直接合成するようにしたことを特徴とする化合物結晶の製造装置である。

## 〔作用〕

第1図～第3図は本発明の具体例である化合物結晶の製造装置の断面図であり、第4図は第1図の揮発性成分の供給装置を、従来の単結晶引上装置に組み込み、化合物結晶の直接合成と単結晶の育成を続けて行なう装置の断面図である。

第1図では、不揮発性成分7をるつぼ6に収容し、液体封止剤9で封止して不活性ガスで加圧する。一方、上端を閉じた縦型円筒容器1内に多孔板2を設け、その上に揮発性成分の固体物8を載せてある。るつぼ6の周囲のヒータを加熱してるつぼ内容物を溶融し、縦型円筒容器1の支持軸4を操作して該容器1の下端部3を

るつぼ 6 の原料融液 7 に浸漬し、揮発性成分 8 を周囲のヒータ 5 で加熱し、その蒸気を多孔板 2 を通し、該容器 1 の下端部 3 から原料融液 7 中に分散して吹き込む。蒸気の分散性をよくするためには、該下端部 3 に多数の切欠きを設けるといい。このように、不揮発性成分の融液 7 の中に揮発性蒸気が徐々に吹き込まれ、化合物が直接合成される。本発明は、かかる装置においてグラファイト、AlN、又はBN焼結体等で作られた縦型円筒容器及び多孔板の表面をPBN、BN、SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の耐熱性で気密性、不活性な被膜でコーティングしている点を特徴としている。換言すると、揮発性成分の供給容器の形状が、簡単であり、上記被膜の形成を可能にした。

第2図は第1図の変形であり、縦型円筒容器 1 内に隙間を設けて円柱の保持体 10 を配設したもので、多孔性部材 11 を介して、上記容器 1 と保持体 10 が配合している。なお、保持体 10 の固定は多孔性部材に限らず上記容器 1 の

ともなく、高純度の結晶を直接合成することができる。

また、単結晶引上装置に組込むことにより、直接合成について同じつぼから単結晶を引上げることもできる。

#### 【実施例】

第3図の装置を用いてInP結晶を製造した。縦型円筒容器は内径9.0mmで、高さは300mmであり、内側の円筒保持体は外径8.6mm、高さは200mmで、いずれもグラファイト製でPBN被膜をコーティングしたものである。るつぼは内径100mmでPBN被膜をコーティングしたものを用いた。

保持体の上には250gの焼を載せ、るつぼに780gのインジウムと200gのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を入れ、これらを30kg/cm<sup>2</sup>の圧力の下でおよそ1100℃に加熱し、焼の蒸気を3時間吹き込んだ。

このような合成実験を同じ条件で10回行なった。得られたInP多結晶中のSi濃度は10回

上蓋に取付けてもよい。揮発性成分の固体物 8 は上記円柱の保持体 10 の上に載せられており、周囲のヒータ 5 の加熱により蒸発し、多孔性部材 11 を透過し、上記容器 1 と保持体 10 の隙間 12 を通つて不揮発性成分の融液 7 の中に吹き込まれる。

第3図は第2図の変形であり、円柱の保持体 10 の代りに上端を閉じた円筒の保持体 13 を用いる点を除くと、全く同じである。

第4図は単結晶引上装置に揮発性成分の供給装置（図は第1図の装置である。）を付設したものである。直接合成は第1図の装置配置で実施し、その後、L字状の支持軸 4 を操作してチヤンバー 16 の隅に該供給装置を移動し、ヒータ 15 で単結晶育成条件に原料融液の温度を調整してから単結晶 14 を引き上げる。

このように、揮発性成分の供給装置を、形状の簡単な縦型円筒容器等を採用したことにより、PBN等の被膜の形成が可能となり、その結果、Si等の不純物が揮発性成分ガスに混入するこ

の平均で $7.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ であった。

比較のために、第5図の装置を用いて同様の条件で10回の合成実験を行なつた。得られたInP多結晶中のSi濃度は10回の平均で $2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ であった。

#### 【発明の効果】

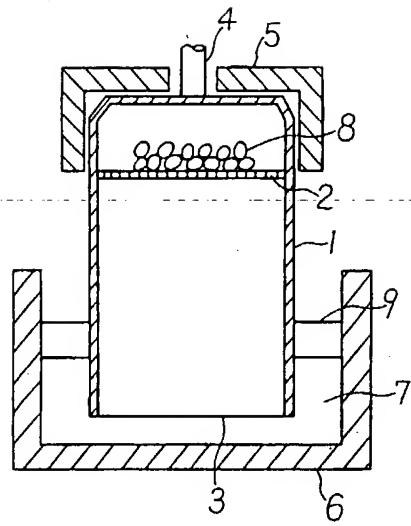
本発明は上記構成を採用することにより、不純物、特にSiの混入を大巾に抑制することができ、高純度の化合物半導体結晶を作るために重要な役割を果すものである。

#### 4 図面の簡単な説明

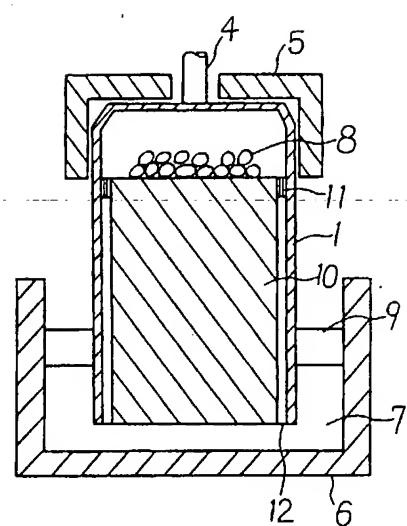
第1図～第3図は、本発明の具体例である化合物結晶の製造装置の断面図、第4図は従来の単結晶引上装置に第1図の装置を組んだ装置の概念図、第5図は従来装置の概念図である。

代理人	内田 明
代理人	萩原 亮一
代理人	安西 第夫

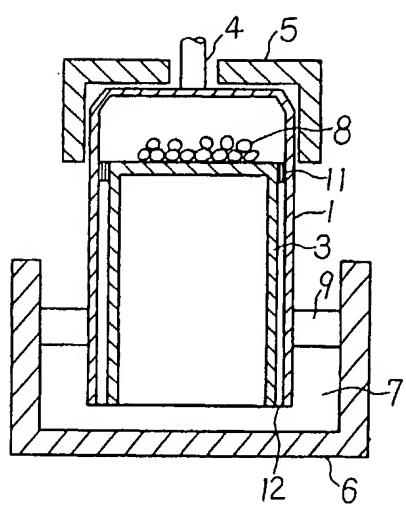
第1図



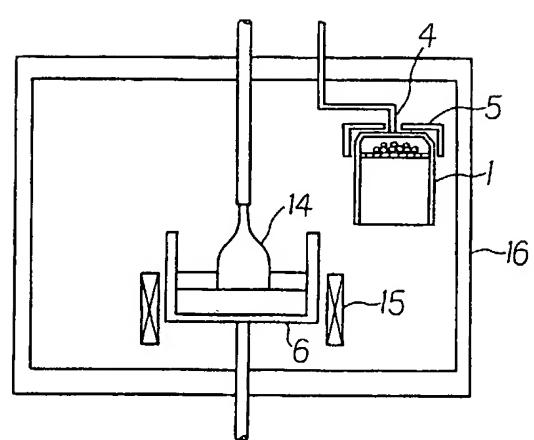
第2図



第3図



第4図



第5図

